

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-118591

(43)Date of publication of application : 27.04.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

C25B 13/08

H01M 8/10

(21)Application number : 11-296191

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 19.10.1999

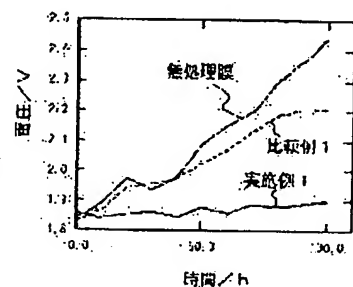
(72)Inventor : MORIMOTO TOMO
TANIGUCHI TAKUMI
KAWAKADO MASAYA**(54) HIGH DURABILITY SOLID POLYMER ELECTROLYTE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high durability solid polymer electrolyte, having superior oxidation-proof against peroxide produced by a cell reaction in an electrolyte film, etc., of a polymer electrolyte type of fuel cell or a hydrolysis apparatus, etc.

SOLUTION: In a solid polymer electrolyte used in a fuel cell or a hydrolysis, etc., dispersed and blended are a transition metal oxide of, for example, manganese oxide, ruthenium oxide, cobalt oxide, nickel oxide, chromium oxide, iridium oxide, lead oxide, etc., for contact-decomposing peroxide such as hydrogen peroxide (H₂O₂) produced by a cell reaction among electrolyte materials, to disperse and blend a stabilizing agent of peroxide such as tin combination for prohibit a radical of peroxide or to blend combination, including phenolic hydroxyl for making the produced peroxide radical trapped inert.

酸化/アニウム配合電解質膜の電圧特性



--- 無処理膜
 - - - 比較例1 (P+触媒)
 — 実施例1 (MnO₂触媒)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The high endurance solid-state polyelectrolyte characterize by the thing of whether distributed combination of the compound which carry out distributed combination of the peroxide stabilizer which carry out distributed combination of the transition-metals oxide which have the catalyst ability which crack catalytically the peroxide generate by the cell reaction in a polyelectrolyte ingredient , or control disassembly of a peroxide , or have a phenolic hydroxyl group be carry out , or to introduce a phenolic hydroxyl group by electrolyte polymer-chemistry association for which one of means be take at least .

[Claim 2] Said transition-metals oxide is a high endurance solid-state polyelectrolyte according to claim 1 characterized by consisting of one sort or two sorts or more of things chosen from manganese oxide, ruthenium oxide, cobalt oxide, nickel oxide, chromic oxide, oxidization iridium, and lead oxide.

[Claim 3] The high endurance solid-state polyelectrolyte according to claim 1 with which said peroxide stabilizer is characterized by being the compound of tin.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the high endurance solid-state polyelectrolyte excellent in the oxidation resistance used in more detail suitable for solid-state polyelectrolyte film, such as a polyelectrolyte mold fuel cell and a water electrolysis cel, etc. about a high endurance solid-state polyelectrolyte.

[0002]

[Description of the Prior Art] Solid-state polyelectrolytes are solid-state polymeric materials which have electrolyte radicals, such as a sulfonic group and a carboxylic-acid radical, in a giant-molecule chain, since it combines with specific ion firmly or they have the property which penetrates a cation or an anion selectively, are fabricated a particle, fiber, or in the shape of film, and are used for various kinds of applications, such as electrodialysis, a diffusion dialysis, and a cell diaphragm.

[0003] Under these circumstances, in for example, a polyelectrolyte mold fuel cell or a water electrolysis cel, it is used as polyelectrolyte film. In this case, a polyelectrolyte mold fuel cell prepares the electrode of a couple in both sides of the solid-state polyelectrolyte film of proton conductivity, supplies it to one electrode (fuel electrode) by making pure hydrogen or refining hydrogen gas into fuel gas, supplies oxygen gas or air to a different electrode (air pole) as an oxidizer, and acquires electromotive force. Moreover, water electrolysis manufactures hydrogen and oxygen by electrolyzing water using the solid-state polyelectrolyte film.

[0004] By the way, in these polyelectrolyte mold fuel cells and water electrolysis cels, a peroxide generates in the catalyst bed formed in the interface of the solid-state polyelectrolyte film and an electrode of the cell reaction, while the generated peroxide is spread, it becomes a peroxide radical and an electrolyte is degraded. For example, although reduction of oxygen is performed by the fuel electrode on oxidation of a fuel, and the oxygen pole, hydrogen is used as a fuel, and the ideal reaction formula in the case of using an acid electrolyte is expressed with a fuel cell as shown in the following several 1.

[0005]

[Equation 1] Fuel (hydrogen) pole : $H_2 \rightarrow 2H^{++} + 2e^-$ acid Base Pole : $O_2 + 4H^{++} + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ [0006] However, in a actual fuel cell, the side reaction other than these main reactions occurs. The typical thing is generation of a hydrogen peroxide (H_2O_2). The mechanism considered is as follows although not necessarily thoroughly understood about the mechanism of the generation. namely, generation of a hydrogen peroxide -- a hydrogen pole and an oxygen pole -- although it may happen on both of the poles; it is thought on the oxygen pole; for example that a hydrogen peroxide arises by the formula 1 shown in the following several 2 by the imperfection reduction reaction of oxygen.

[0007]

[Equation 2] $O_2 + 2H^{++} + 2e^- \rightarrow 2H_2O_2$ (formula 1) [0008] Moreover, close is considered that the oxygen which is, or the oxygen which melted into the electrolyte on the oxygen pole and has been diffused to the hydrogen pole participates in a reaction by mixing intentionally as an impurity into gas on the hydrogen pole, the reaction formula is the same as that of the above-mentioned formula 1, or it is thought that it is expressed with the formula 2 shown in the following several 3.

[0009]

[Equation 3] $2 M-H + O_2 \rightarrow 2 M + H_2O_2$ (formula 2) [0010] M shows the catalyst metal used at the hydrogen pole here, and M-H shows the condition that hydrogen stuck to the catalyst metal. Usually, noble metals, such as platinum (Pt), are used for a catalyst metal.

[0011] On the other hand, in water electrolysis, the reverse reaction of a fuel cell reaction occurs as a main reaction, respectively. The reaction formula is expressed as shown in the following several 4.

[0012]

[Equation 4] Oxygen pole : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{++} + 4e^-$ hydrogen pole : $2H^{++} + 2e^- \rightarrow H_2$ [0013] However, the side reaction which generates a hydrogen peroxide (H_2O_2) similarly here may occur. The mechanism is as follows although the mechanism is not necessarily understood thoroughly. That is, imperfection oxidation reaction of the water shown in the following several 5 on the oxygen pole occurs, and the oxygen generated on the oxygen pole is carried to a hydrogen pole side by diffusion or the convection current, and is considered that a hydrogen peroxide is generated at the reaction of the formula 1 or formula 2 mentioned above on the hydrogen pole.

[0014]

[Equation 5] $2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2H^{++} + 2e^-$ [0015] And the hydrogen peroxide generated on these electrodes separates from an electrode for diffusion etc., and moves into an electrolyte. This hydrogen peroxide is the strong matter of oxidizing power, and

oxidizes many organic substance which constitutes an electrolyte. Although the detailed mechanism is not necessarily clear, in many cases, a hydrogen peroxide is considered that it radical-izes and the generated hydrogen-peroxide radical has become the direct reacting matter of oxidation reaction. That is, the radical generated at a following reaction like several 6 is considered to draw out hydrogen from the electrolytic organic substance, or to cut other association. Although the radical-ized cause is not necessarily clear, contact to a heavy metal ion is considered to have the catalysis. In addition, it is thought that heat and light are also radical-ized.

[0016]

[Equation 6] $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{OH}$ Or $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{OOH}$ [0017] It is a time of it being adopted as the American Gemini space airship as a power source that are in such a technological background and the fuel cell of a polyelectrolyte mold was put in practical use for the first time. The film which sulfonated the styrene-divinylbenzene polymer at this time was used as an electrolyte. However, the long duration maintenance of the engine performance could not be carried out, but the oxidation degradation of an electrolyte membrane was raised as the cause. Then, a perfluoro sulfonic-acid polymer (trade name Du Pont Nafion) changes to this, and came to be used. The engine performance when this has the description of being the polymer of the perfluoro mold which permuted all the hydrogen of a hydrocarbon by the fluorine, and reactivity being very scarce and hardly receiving oxidation also to a hydrogen peroxide to many chemicals and uses it for a fuel cell was what is maintained for a long period of time.

[0018] On the other hand, various ingredients which oppose the perfluoro sulfonic-acid polymer of all these fluorine systems are also examined, for example, it is Switzerland patent Appl.02 as an example of examination of polyelectrolytes other than a fluorine system electrolyte. There are bridge formation mold polystyrene graft resin film which introduced the sulfonic group of 636 / 93-6, polyether sulphone resin film which introduced the sulfonic group of JP, 10-45913, A. Moreover, for example, the sulfonic acid type polystyrene-graft-ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE) film which consists of a principal chain made by copolymerization of a carbonization fluorine system vinyl monomer and a hydrocarbon system vinyl monomer and a hydrocarbon system side chain which has a sulfonic group is proposed by JP, 9-102322, A.

[0019] Furthermore, the sulfonic acid type Pori (trifluoro styrene)-graft-ETFE film which was made to carry out the graft polymerization of the alpha, beta, and beta-trifluoro styrene to the film made by copolymerization of a carbonization fluorine system vinyl monomer and a hydrocarbon system vinyl monomer, introduced the sulfonic group into this and was used as the solid-state polyelectrolyte film is proposed by U.S. Pat. No. 4,012,303 and U.S. Pat. No. 4,605,685. alpha and beta which fluorinated styrene, and beta-trifluoro styrene are used for this instead of styrene on the assumption that recognition, that the chemical stability of the polystyrene side-chain section which introduced the aforementioned sulfonic group is not enough.

[0020]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, generally the perfluoro sulfonic-acid polymer of a representing [with Nafion of above-mentioned Du Pont] all fluorine system is very expensive. Moreover, the mechanical strength with high water content also has the description which is not desirable as for it being low etc. And since it was hard to receive chemical modification on account of the chemical inertness **, there was almost no room of amelioration.

[0021] On the other hand, electrolytes other than this perfluoro sulfonic-acid polymer are also above-mentioned Switzerland patent Appl.02. Non-fluorine system electrolyte membranes, such as sulfonic group installation mold polyether sulphone resin film shown in the bridge formation mold sulfonic group installation mold polystyrene graft resin film and JP, 10-45913, A of 636 / 93-6, were easy to manufacture as compared with all the fluorine system electrolyte membranes represented by Nafion, and while there was an advantage of low cost, the problem [mentioned / above] that oxidation resistance was low was left behind. the degradation reaction (oxidation reaction by the peroxide radical) according to a radical in order that the reason nil why oxidation resistance is low may have low endurance [as opposed to / generally / a radical in a non-fluorine system compound] and may make a hydrocarbon a frame -- a lifting -- being easy -- it is based on things.

[0022] Moreover, the sulfonic acid type polystyrene-graft-ETFE film currently indicated by JP, 9-102322, A. Although it is made possible to raise conductivity by having reinforcement sufficient as solid-state polyelectrolyte film being cheap and for fuel cells, and moreover increasing the amount of sulfonic group installation While the oxidation resistance of the principal chain part made by copolymerization of a carbonization fluorine system vinyl monomer and a hydrocarbon system vinyl monomer is high, the side-chain part which introduced the sulfonic group Since it is the hydrocarbon system macromolecule which is easy to receive oxidation degradation, when this is used for a fuel cell, the oxidation resistance of the whole film is inadequate and the problem of being scarce is in endurance.

[0023] Furthermore, although it is thought that it has solved the above-mentioned problem since the sulfonic acid type Pori (trifluoro styrene)-graft-ETFE film currently indicated by U.S. Pat. No. 4,012,303 etc. constitutes the side-chain part from a fluorine system macromolecule Since alpha and beta used as the raw material of a side-chain part, and beta-trifluoro styrene are difficult to compound, when applying as solid-state polyelectrolyte film for fuel cells is considered, they have the problem of cost like the case of above-mentioned Nafion. Moreover, since it is easy to deteriorate, alpha, beta, and beta-trifluoro styrene is difficult handling, and it has the property in which polymerization reaction nature is low. Therefore, the problem that the amount which can be introduced as a graft side chain is low, and the conductivity of the film obtained is low is left behind.

[0024] Although the endurance of the bridge formation mold sulfonic acid type polystyrene graft film is high as compared with the sulfonic acid type polystyrene graft film which has not introduced bridge formation, by increasing physical association, the reason prevents desorption of the component produced by degradation, if the endurance of a macromolecule itself is improved, it does not break it, and cannot be said to be an essential improvement further again.

[0025] Moreover, in order to, control that the ion exchange membrane of a hydrocarbon system deteriorates by peroxide radicals, such as a hydrogen peroxide (H_2O_2), on the other hand, a catalyst metal is supported in an electrolyte and the technique

which disassembles a peroxide is also indicated by JP,6-103992,A. However, the catalyst metal described by this official report aims at carrying out the direct reaction of hydrogen and the oxygen, are usually noble metals, such as platinum, and has the fault to which cost becomes high. Moreover, although these catalyst metals also have the operation which disassembles the hydrogen peroxide which degrades an electrolyte, under the environment where oxygen and hydrogen live together, they also have the catalysis which generates a hydrogen peroxide by the direct reaction of oxygen and hydrogen, and have the problem that degradation of an electrolyte is not necessarily controlled effectively.

[0026] In addition, effectiveness was restrictive, although it replaced with the electrolyte of a polystyrene system and the attempt using the electrolyte of a methyl styrene system was introduced by J.Membrane Science and 56 (1991) 143 for example. Moreover, in DOE Report FSEC-CR-857-95, the polymer of an aromatic series system is used for a principal chain, and the hydrocarbon system electrolyte membrane which sulfonated these is investigated. Although this expected oxidation resistance with a principal chain more expensive than the polymer of a single-stranded mold, just it is not enough as effectiveness. Furthermore, endurance was low although the technique of the polyelectrolyte which uses polyolefine as a principal chain was indicated by JP,07-050170,A.

[0027] And although based on the idea that make the macromolecule which is an electrolyte into the structure which is hard to be attacked in steric hindrance, or make [many] a chemical bond and the macromolecule itself carries out strong defense to an attack, with these conventional techniques, the oxidizing power of the oxidizing quality radical generated from a hydrogen peroxide etc. was very strong, and was what does not necessarily control degradation of an electrolyte effectively.

[0028] When it uses as solid-state polyelectrolytes, such as a polyelectrolyte mold fuel cell and water electrolysis equipment, the technical problem which is to solve this invention is to offer cheaply the high endurance solid-state polyelectrolyte excellent in the oxidation resistance over a peroxide paying attention to not attacking an electrolyte membrane, if it does not radical-ize, even if a peroxide like the hydrogen peroxide (H_2O_2) generated by the cell reaction arises.

[0029]

[Means for Solving the Problem] In order to solve this technical problem the high endurance solid-state polyelectrolyte of this invention { whether distributed combination of the transition-metals oxide which has the catalyst ability which cracks catalytically the peroxide according to claim 1 generated by the cell reaction in a polyelectrolyte ingredient like is carried out, and } Let the thing of whether distributed combination of the compound which carries out distributed combination of the peroxide stabilizer which controls disassembly of a peroxide, or has a phenolic hydroxyl group is carried out, or to introduce a phenolic hydroxyl group by electrolyte polymer-chemistry association for which one of means is taken at least be a summary.

[0030] In this case, a solid-state polyelectrolyte ingredient has an electrolyte radical and the hydrocarbon section, and tells an electrolyte radical the functional group which has electrolyte ion, such as a sulfonic group and a carboxylic-acid radical. Furthermore, the above-mentioned electrolyte radical is introduced into the high molecular compound which has the hydrocarbon section at the predetermined rate of installation to the part which can introduce an electrolyte radical.

[0031] As an example of a high molecular compound of having the hydrocarbon section Polyether sulphone resin, polyether ether ketone resin, straight chain mold phenol-formaldehyde resin, Bridge formation mold phenol formaldehyde resin, straight chain mold polystyrene resin, Bridge formation mold polystyrene resin, straight chain mold Pori (trifluoro styrene) resin, Bridge formation mold (trifluoro styrene) resin, Pori (2, 3-diphenyl -1, 4-phenylene oxide) resin, Pori (allyl compound ether ketone) resin, Pori (propine ether sulfone) resin, Pori (phenyl kino SANRJN) resin, Pori (benzyl silane) resin, Polystyrene-graft-ethylene tetrafluoroethylene resin, polystyrene-graft-polyvinylidene fluoride resin, polystyrene-graft-tetrafluoroethylene resin, etc. are mentioned as an example.

[0032] the graft copolymer, the polyether sulphone resin, and the polyether ether ketone resin of the ethylene tetrafluoroethylene resin which use as a principal chain the ethylene tetrafluoro styrene resin represent by polystyrene-graft-ethylene tetrafluoroethylene resin, and use as a side chain the hydrocarbon system giant molecule which can introduce an electrolyte radical especially be cheap, and since they can control conductivity easily by have sufficient reinforcement and moreover adjust the class and the amount of installation of an electrolyte radical when it thin film-ize, they be suitable especially as a high molecular compound which have the hydrocarbon section.

[0033] And the transition-metals oxide contained in this polyelectrolyte has the catalytic activity according to claim 2 which cracks catalytically a peroxide like a hydrogen peroxide (H_2O_2) like. By containing transition metals in a polyelectrolyte ingredient, H_2O_2 generated by the cell reaction are decomposed into water (H_2O) and oxygen (O_2), and degradation of the electrolyte by radical-izing of a hydrogen peroxide is avoided.

[0034] Especially as this transition-metals oxide, manganese oxide, ruthenium oxide, cobalt oxide, nickel oxide, chromic oxide, oxidization iridium, and lead oxide are suitable, and manganese oxide and ruthenium oxide are the most suitable also in this. A hydrated compound is sufficient as an oxide and a crystalline or an amorphous object is sufficient as it. The variational method of a transition-metals-oxide may solidify a polyelectrolyte after distributing an oxide in the solution of a polyelectrolyte, and after making a polyelectrolyte contain the transition metals concerned in the form of a soluble or undissolved salt or other compounds, it may be made into the form of a solid oxide by hydrolysis, the sol gel reaction, the oxidation reduction reaction, or other reactions.

[0035] Moreover, as a peroxide stabilizer contained in a polyelectrolyte, the compound of tin (Sn) is mentioned as most suitable thing, and it is desirable in an oxide or a hydroxide list that they are those precursors. A hydrated compound is sufficient as a compound and a crystalline or an amorphous object is sufficient as it. The variational-method of the compound of tin may solidify a polyelectrolyte after distributing an oxide in the solution of a polyelectrolyte, and after making a polyelectrolyte contain the compound concerned in the form of a soluble or undissolved salt or other compounds, it may be made into the form

of an insoluble compound by hydrolysis, the sol gel reaction, the oxidation reduction reaction, or other reactions.

[0036] And what a peroxide like the hydrogen peroxide (H_2O_2) generated by the cell reaction is stable, and a peroxide radical-izes by this, and disassembles a polyelectrolyte is avoided by carrying out distributed combination of the compound of this tin into a polyelectrolyte.

[0037] Furthermore, as a compound which has the phenol ***** (OH) radical contained in a polyelectrolyte, although a low-molecular compound is sufficient, since it is easy to be lost by evaporation etc. out of an electrolyte, it is desirable that it is a high molecular compound. And as for the number of the OH radicals which the hide ROKISHI (OH) radical combined the phenol nature OH radical with the aromatic series ring of an aromatic series system compound, and were combined with one ring, it is desirable that it is 1-3.

[0038] Moreover, when introducing a phenol nature OH radical by electrolyte polymer-chemistry association, even if it is the element which constitutes the principal chain of a high molecular compound, the ring which a phenol nature OH radical combines may be an element combined with the principal chain as a side chain, or whichever is sufficient as it.

[0039] And the electrolyte with which the compound or phenol nature OH radical which has this phenol nature OH radical was introduced can prevent effectively that a hydrogen peroxide is generated by the cell reaction, and carry out the trap of the radical of that peroxide, and that peroxide radical disassembles a polyelectrolyte even if the radical of a peroxide arises, when it radical-izes.

[0040]

[Embodiment of the Invention] The example of this invention is explained below at a detail. The example 1 and example 2 of introduction and this invention show the example which carried out distributed combination of ruthenium oxide (RuO_2) and the manganese dioxide (MnO_2) as a transition-metals oxide in the polyelectrolyte ingredient.

[0041] (Example 1) The cation exchange membrane (100 micrometers in thickness) of a commercial styrene divinylbenzene sulfonic-acid system came to hand. And it was immersed in the solution which dissolved this film so that ruthenium chloride (water) might be set to 0.1M to ethanol for 3 hours. Subsequently, the ruthenium oxide which was immersed in 90-degree C 1M sodium-hydroxide water solution in this film for 30 minutes, was immersed for 8 hours and insolubilized at the room temperature to the pan at the 0.01M sulfuric-acid water solution obtained the electrolyte membrane which (RuO_2) distributes as a particle in the film.

[0042] (Example 1 of a comparison) The film which distributed the particle of platinum (Pt) was obtained by being immersed in the solution which dissolved this film so that chloroplatinic acid (water) might be set to 0.1M to ethanol for 3 hours using the same film as an example 1, immersing this film for 30 minutes subsequently to 90-degree C 1M sodium-hydroxide water solution, and being immersed in a pan at a room temperature for 8 hours at a 0.01M sulfuric-acid water solution.

[0043] Next, the oxidation-resistant assessment trial was performed about the RuO_2 catalyst distribution film obtained in the example 1, Pt catalyst distribution film obtained in the example 1 of a comparison, and the non-processed film (with no catalyst). This trial is immersed in each film into the water solution which added 2 ppm (Fe^{2+}) of ferric chlorides in hydrogen-peroxide (H_2O_2) water 3 100-degree C%, and performs oxidation-resistant assessment by measuring weight change of the film after 10-minute progress. The result is shown in the following table 1. The weight maintenance factor (value $\times 100$ (% to which %))
 ** (ed) weight of the film after immersion 10-minute progress by the weight before being immersed) shows a table 1.

[0044]

[A table 1]

耐酸化性試験結果

試料	実施例 1 (RuO_2 触媒分散)	比較例 1 (Pt 触媒分散)	無処理膜 (触媒なし)
重量維持率 (%)	76%	35%	22%

[0045] Consequently, as shown in a table 1, the weight maintenance factor of the RuO_2 catalyst distribution film of this example 1 showed 76% and a high value to being a value with a weight maintenance factor as low by the film of 22% and the example 1 of a comparison as 35% by the non-processed film. It became clear from this that it is effective in the oxidation-resistant improvement in the polyelectrolyte film of a non-fluorine system to carry out distributed combination of the RuO_2 catalyst which is a transition-metals oxide into an electrolyte ingredient.

[0046] Moreover, the water electrolysis cell which uses a platinum porous body as an electrode by the known approach by using the film of an example 1, the film of the example 1 of a comparison, and the non-processed film as an electrolyte, respectively was constructed, and a change of an electrical potential difference when 100 mA/cm² performs water electrolysis by 80-degree-C underwater with time was measured. The result is shown in drawing 1. Time amount (h) was taken on the axis of abscissa, and the electrical potential difference (V) is taken on the axis of ordinate.

[0047] Consequently, as shown in drawing 1, when in the case of the non-processed film and the film of the example 1 of a comparison lifting of an electrical potential difference was accepted and 100 hours had passed since immediately after electrolysis initiation, by the film of this example 1, lifting of an electrical potential difference was hardly accepted to remarkable lifting of an electrical potential difference having been accepted. By the non-processed film or the film of the example 1 of a comparison, the electrolyte membrane of this example 1 became clear [that degradation of the film is controlled by combination

of RuO₂ catalyst] from this that degradation of an electrolyte has arisen by the cell reaction.

[0048] (Example 2) The solution of the dimethylformamide of a sulfonation polyether ether ketone was prepared, the solid content [0.5wt(s)% of] manganese dioxide was blended with this, and the film (50 micrometers in thickness) which a manganese dioxide (MnO₂) distributes as a particle in the film by the cast method was obtained after churning so that it might become a uniform solution.

[0049] (Example 2 of a comparison) By the same approach as an example 2, the film which made the solution of the dimethylformamide of a sulfonation polyether ether ketone distribute the particle of 0.5wt(s)% platinum black was obtained.

[0050] Next, the polyelectrolyte film fuel cell was produced by the known approach by using as an electrolyte the MnO₂ catalyst distribution film obtained in the example 2, the platinum black distribution film obtained in the example 2 of a comparison, and the non-processed film, respectively. And it held in the state of off with the operating temperature of 80 degrees C for 500 hours by making the pure hydrogen of 1.5 humidified atmospheric pressures, and the humidified pure oxygen of 1.5 atmospheric pressures into operation gas. And the internal resistance of the fuel cell before and behind 500-hour off maintenance was measured. The result is shown in the following table 2.

[0051]

[A table 2]

内部抵抗の測定結果

試料	実施例 2 (MnO ₂ 触媒分 散)	比較例 2 (白金黒分散) (触媒なし)	無処理膜 (触媒なし)
試験前 (mΩ cm ²)	5 1	4 8	5 2
試験後 (mΩ cm ²)	5 4	9 6	1 0 6

[0052] Consequently, as shown in a table 2, in the case of this example 2, most lifting of the internal resistance of a cell was not accepted to the internal resistance of a cell having risen substantially in the case of the non-processed film and the film of the example 2 of a comparison. By the non-processed film or the film of the example 2 of a comparison, the electrolyte membrane of this example 2 became clear [that degradation of the film is controlled by combination of MnO₂ catalyst] from this that degradation of an electrolyte has arisen by the cell reaction.

[0053] About the above-mentioned examples 1 and 2, and by making a polyelectrolyte distribute transition-metals oxides, such as ruthenium oxide (RuO₂) and a manganese dioxide (MnO₂) Peroxides, such as a hydrogen peroxide (H₂O₂) generated by the cell reaction, decompose promptly, and become water (H₂O) and oxygen (O₂). Since it is prevented that a peroxide radical-izes by this and it does not produce destruction of an electrolyte membrane, either, there is also no lifting of the internal resistance of the electrolyte membrane in a cell reaction, it is stabilized, and high electric generating power is obtained.

[0054] And actually, if the polyelectrolyte film with which what was 100-hour durable time amount blended the transition-metals oxide with this in the fuel cell which used the electrolyte membrane of the conventional styrene system in the durability test is used as a source of power for automobiles, the result that durable time amount is prolonged even in 2000 hours is also obtained. This is made into the mileage of an automobile and is equivalent to tens of thousands of km - 100,000km.

[0055] Next, the example 3 and example 4 of this invention show the example which carried out distributed combination of the stannic-acid ghost (the first tin oxide SnO, the second tin oxide SnO₂) in the polyelectrolyte ingredient.

[0056] The cation exchange membrane (100 micrometers in thickness) of the styrene divinylbenzene sulfonic-acid system of marketing which came to hand is immersed in 0.1M water solution of tin chloride (SnCl₂) for 3 hours. (Example 3) Subsequently, the electrolyte membrane with which the stannic-acid ghost (the first tin oxide SnO) which was immersed in 90-degree C 1M sodium-hydroxide water solution for 30 minutes, was immersed in the pan at the room temperature for 8 hours at the 0.01M sulfuric-acid water solution, and insolubilized by hydrolysis distributes this film as a particle in the film was obtained.

[0057] Next, the SnO distribution film obtained in the example 3 and the non-processed film were immersed, respectively into the water solution which added 2 ppm (Fe²⁺) of ferric chlorides in hydrogen-peroxide (H₂O₂) water 3 100-degree C%, and oxidation-resistant assessment was performed by measuring weight change of the film after 10-minute progress. The result is shown in the following table 3. In a table 3, value x100% which *(ed) weight of the film after immersion 10-minute progress by the weight before being immersed shows the weight maintenance factor (%).

[0058]

[A table 3]

耐酸化性試験結果

試料	実施例 3 (SnO 分散)	無処理膜
重量維持率 (%)	6 5 %	2 2 %

[0059] Consequently, as shown in a table 3, the weight maintenance factor of the SnO distribution film of this example 3 showed 65% and a high value to weight maintenance factors being 22% and a low value by the non-processed film. It became clear from this that it is effective in the oxidation-resistant improvement in the polyelectrolyte film of a non-fluorine system to carry out distributed combination of the stannic-acid ghost into an electrolyte ingredient.

[0060] (Example 4) The second solid content [0.5wt(s)% of] tin oxide (SnO₂) was blended with the solution of the dimethylformamide of a sulfonation polyether ether ketone, and the film (50 micrometers in thickness) which the tin oxide (SnO₂) distributes as a particle in the film by the cast method was obtained after churning so that it might become a uniform solution.

[0061] And the polyelectrolyte film fuel cell was produced by using as an electrolyte the SnO₂ distribution film obtained in the example 4, and the non-processed film, respectively. And it held in the state of off with the operating temperature of 80 degrees C for 500 hours by making the pure hydrogen of 1.5 humidified atmospheric pressures, and the humidified pure oxygen of 1.5 atmospheric pressures into operation gas. While change of the internal resistance of the fuel cell under the 500-hour off maintenance is shown in drawing 2, the value of the internal resistance before and behind processing is shown in the following table 4.

[0062]

内部抵抗の測定結果

試料	実施例 4 (SnO ₂ 分散)	無処理膜
試験前 (mΩ cm ²)	5 1	5 2
試験後 (mΩ cm ²)	5 0	1 0 6

[A table 4]

[0063] Consequently, as shown in the graph of aging of drawing 2, and the data of a table 4, in the case of this example 4, most lifting of the internal resistance of a cell was not accepted to the internal resistance of a cell having risen substantially in the case of the non-processed film. By the non-processed film, the electrolyte membrane of this example 4 became clear [that degradation of the film is controlled by combination of SnO₂] from this that degradation of an electrolyte has arisen by the cell reaction.

[0064] About the above-mentioned examples 3 and 4, it is a stannic-acid ghost (by distributing the first tin oxide SnO and the second tin oxide SnO₂) to a polyelectrolyte. Peroxides, such as a hydrogen peroxide (H₂O₂) generated by the cell reaction, are stable, and radical-ization is prevented. The destruction (attack) by the peroxide radical of an electrolyte membrane is prevented by this, and there is also no lifting of the internal resistance of the electrolyte membrane in a cell reaction, it is stabilized, and high electric generating power is obtained.

[0065] And the example 5 and example 6 of this invention show further the example which carried out distribution combination of the compound which has a phenol nature OH radical in a polyelectrolyte ingredient, or introduced the phenol nature OH radical by electrolyte polymer-chemistry association.

[0066] (Example 5) The cation exchange membrane (100 micrometers in thickness) of the SUCHIRENJI-vinylbenzene sulfonic-acid system of marketing which came to hand was immersed in 1% methanol solution of Para-t-butylphenol for 1 hour, and this was dried at the room temperature, after being succeedingly immersed in 3% solution of formaldehyde for 30 minutes. And further, after leaving it in a 80-degree C electric furnace for 8 hours, the methanol washed and this obtained the electrolyte membrane which blended the phenol resin in which PARATATO butylphenol and formaldehyde carried out the polycondensation into the cation exchange membrane of a SUCHIRENJI-vinylbenzene sulfonic-acid system 0.95% with dry weight.

[0067] Next, the phenol nature OH radical installation film obtained in the example 5 and the non-processed film were immersed, respectively into the water solution which added 2 ppm (Fe²⁺) of ferric chlorides in hydrogen-peroxide (H₂O₂) water 3 100-degree C%, and oxidation-resistant assessment was performed by measuring weight change of the film after 10-minute progress. The result is shown in the following table 5. In a table 5, value x100% which *(ed) weight of the film after immersion 10-minute progress by the weight before being immersed shows the weight maintenance factor (%).

[0068]

[A table 5]

耐酸化性試験結果

試料	実施例 5 (7:1-酸性 OH 基)	無処理膜
重量維持率 (%)	5 5 %	2 2 %

[0069] Consequently, as shown in a table 5, the weight maintenance factor of the phenol nature OH radical installation film of this example 5 showed 55% and a high value to weight maintenance factors being 22% and a low value by the non-processed film. It became clear from this that it is effective in the oxidation-resistant improvement in the polyelectrolyte film of a non-fluorine system to introduce a phenol nature OH radical into an electrolyte ingredient.

[0070] (Example 6) In the solution of the dimethylformamide of a sulfonation polyether ether ketone, the alkylphenol resin (trade name :P S2851.) by Gun-ei Chemical Industry Co., Ltd. was mixed by 1% per dry weight of a sulfonation polyether ether ketone of blending ratio of coal. And after agitating so that it may become a uniform solution, the electrolyte membrane (50 micrometers in thickness) with which phenol resin was blended by the cast method was obtained.

[0071] And the polyelectrolyte film fuel cell was produced by using as an electrolyte the film with which the compound which has the phenol OH radical obtained in the example 6 was blended, and the non-processed film, respectively. And it held in the state of off with the operating temperature of 80 degrees C for 500 hours by making the pure hydrogen of 1.5 humidified atmospheric pressures, and the humidified pure oxygen of 1.5 atmospheric pressures into operation gas. While change of the internal resistance of the fuel cell under the 500-hour off maintenance is shown drawing 3, the value of the internal resistance before and behind processing is shown in the following table 6.

[0072]

[A table 6]

内部抵抗の測定結果

試料	実施例 6 (7.1-8 性 OH 基)	無処理膜
試験前 (mΩ cm ²)	5.8	5.2
試験後 (mΩ cm ²)	6.0	10.6

[0073] Consequently, as shown in the graph of aging of drawing 3, and the data of a table 6, in the case of this example 6, most lifting of the internal resistance of a cell was not accepted to the internal resistance of a cell having risen substantially in the case of the non-processed film. By the non-processed film, the electrolyte membrane of this example 6 became clear [that degradation of the film is controlled by combination of a high molecular compound which has a phenolic group] from this that degradation of an electrolyte has arisen by the cell reaction.

[0074] By blending with a polyelectrolyte the compound which has a phenol nature OH radical about the above-mentioned examples 5 and 6 Or by introducing a phenol nature OH radical by combination association Even if peroxides, such as a hydrogen peroxide (H₂O₂) generated by the cell reaction, radical-ize The trap of this is carried out by the phenol nature OH radical, and the destruction (attack) by the peroxide radical of an electrolyte membrane is prevented by this, and there is also no lifting of the internal resistance of the electrolyte membrane in a cell reaction, it is stabilized, and high electric generating power is obtained.

[0075] And as for this invention, it is needless to say for alterations various in the range which is not limited to the above-mentioned example at all, and does not deviate from the meaning of this invention to be possible. For example, although the electrolyte membrane used in the above-mentioned example was the thing of a styrene divinylbenzene sulfonic-acid system, and a sulfonation polyether ether ketone / dimethylformamide, it is applicable also to various kinds of electrolyte ingredients which are known from the other former or will be developed newly from now on.

[0076] Moreover, it cannot be overemphasized as what had the catalytic activity to which the transition-metals oxide by which distributed combination is carried out also cracks catalytically a peroxide like a hydrogen peroxide (H₂O₂) in the electrolyte membrane that various kinds of transition-metals oxides other than RuO₂ and MnO₂ of the above-mentioned example are applied.

[0077] Furthermore, if the peroxide which also generates the peroxide stabilizer by which distributed combination is carried out at an electrolyte membrane by the cell reaction besides [not only] the first tin oxide (SnO) of an example and the second tin oxide (SnO₂) but its hydroxide is maintained at stability and the radical-ization is prevented, various kinds of stabilizers will be applied in accordance with the meaning of this invention.

[0078] As for not only the thing of the above-mentioned example but various kinds of phenol nature polymeric materials being applied, it is also needless to say that the compound which has a phenol nature OH radical is blended with an electrolyte membrane further again, or a phenol nature OH radical is introduced into an electrolyte by the chemical bond, and in order to carry out the trap of what the peroxide radical-ized in short, introducing the compound which has the OH radical meets the meaning of this invention.

[0079]

[Effect of the Invention] According to the high endurance solid-state polyelectrolyte of this invention, like a publication to claims 1-3 A peroxide like the hydrogen peroxide (H₂O₂) generated by cell reactions, such as a fuel cell and water electrolysis Catalytic cracking is carried out to the electrolyte with the transition-metals oxide by which distributed combination is carried out. Or since the radical-ization is prevented by peroxide stabilizer like a tin compound or it is defanged by installation of a phenol

nature OH radical etc., degradation of the electrolyte itself is avoided, and a lasting activity is attained. [0080] And since the oxidation resistance over the peroxide generated by the cell reaction in this way improves remarkably, even if it does not use the perfluoro sulfonic-acid electrolyte membrane of an expensive fluorine system, it is very effective to apply to a comparatively cheap polystyrene system, a polyether system, other non-fluorine system electrolyte membranes, or various kinds of hydrocarbon system electrolyte membranes. and the platinum (Pt) catalyst for which the matter blended with an electrolyte has generally been conventionally used as a reaction catalyst of hydrogen and oxygen from it being the oxide of transition metals -- an expensive catalyst [like] -- it is not necessary to use -- the economical expensive ** -- it is large. [0081] Therefore, this electrolyte is expected very much not only from special applications, such as an object for space, and a military fuel cell, but from the application to noncommercial uses, such as a fuel cell as a source of low-pollution power for automobiles.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-118591

(P2001-118591A)

(43)公開日 平成13年4月27日(2001.4.27)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テリト(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 5 H 0 2 6
C 2 5 B 13/08	3 0 1	C 2 5 B 13/08	3 0 1
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-296191

(22)出願日 平成11年10月19日(1999.10.19)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 森本 友

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 谷口 拓未

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100095669

弁理士 上野 登

最終頁に続く

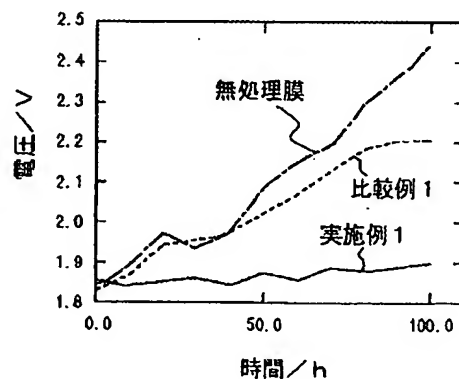
(54)【発明の名称】 高耐久性固体高分子電解質

(57)【要約】

【課題】 高分子電解質型燃料電池や水電解装置などの電解質膜等を対象とし、電池反応によって発生する過酸化化物に対する耐酸化性に優れた高耐久性固体高分子電解質を経済的に提供すること。

【解決手段】 燃料電池や水電解などに用いられる固体高分子電解質であって、電解質材料中に電池反応により発生する過酸化水素(H₂O₂)のような過酸化物を接触分解する、例えば酸化マンガ、酸化ルテニウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化イリジウム、酸化鉛などの遷移金属酸化物を分散配合するか、過酸化物のラジカル化を阻止するスズ化合物のような過酸化物安定剤を分散配合するか、あるいは発生した過酸化物ラジカルをトラップして不活性化するフェノール性水酸化基を有する化合物を配合する。

酸化ルテニウム配合電解質膜の電圧特性



----- 無処理膜
 - - - - - 比較例 1 (Pt 触媒)
 _____ 実施例 1 (RuO₂ 触媒)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子電解質材料中に電池反応により発生する過酸化物を接触分解する触媒能を有する遷移金属酸化物を分散配合するか、過酸化物の分解を抑制する過酸化安定剤を分散配合するか、フェノール性水酸基を有する化合物を分散配合するか、もしくはフェノール性水酸基を電解質高分子化学結合により導入するかの少なくともいずれかの手段が取られていることを特徴とする高耐久性固体高分子電解質。

【請求項2】 前記遷移金属酸化物は、酸化マンガン、酸化ルテニウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化イリジウム、酸化鉛より選ばれた1種または2種以上のものからなることを特徴とする請求項1に記載の高耐久性固体高分子電解質。

【請求項3】 前記過酸化安定剤が、スズの化合物であることを特徴とする請求項1に記載の高耐久性固体高分子電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高耐久性固体高分子電解質に関し、さらに詳しくは、高分子電解質型燃料電池や水電解セルなどの固体高分子電解質膜などに好適に用いられる耐酸化性に優れた高耐久性固体高分子電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基やカルボン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、繊維、あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等、各種の用途に利用されているものである。

【0003】そうした中で、例えば高分子電解質型燃料電池や水電解セルでは高分子電解質膜として利用される。この場合、高分子電解質型燃料電池は、プロトン伝導性の固体高分子電解質膜の両面に一对の電極を設け、純水素あるいは改質水素ガスを燃料ガスとして一方の電極(燃料極)へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤として異なる電極(空気極)へ供給し、起電力を得るものである。また、水電解は、固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解することにより水素と酸素を製造するものである。

【0004】ところでこれらの高分子電解質型燃料電池や水電解セルにおいては、電池反応によって固体高分子電解質膜と電極の界面に形成された触媒層において過酸化物が生成し、生成した過酸化物が拡散しながら過酸化物ラジカルとなって電解質を劣化させる。例えば、燃料電池では燃料極で燃料の酸化、酸素極で酸素の還元が行われるが、水素を燃料とし、酸性の電解質を用いる場合の理想的な反応式は、次の数1に示したように表され

る。

【0005】

【数1】燃料(水素)極： $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

酸素極： $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

【0006】しかしながら、実際の燃料電池ではこれらの主反応の他に副反応が起こる。その代表的なものが過酸化水素(H_2O_2)の生成である。その生成のメカニズムについては必ずしも完全に理解されているわけではないが、考えられるメカニズムは次のようである。すなわち、過酸化水素の生成は水素極、酸素極どちらの極でも起こりうるものであるが、例えば、酸素極では、酸素の不完全還元反応により次の数2に示した式1によって過酸化水素が生じると考えられる。

【0007】

【数2】 $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O_2$ (式1)

【0008】また、水素極では、ガス中に不純物としてあるいは意図的に混ぜることによって入っている酸素、もしくは酸素極で電解質にしみ込み水素極に拡散してきた酸素が反応に関与すると考えられ、その反応式は上述の式1と同一か、もしくは次の数3に示した式2で表されると考えられる。

【0009】

【数3】 $2M-H + O_2 \rightarrow 2M + H_2O_2$ (式2)

【0010】ここにMは、水素極に用いられている触媒金属を示し、M-Hはその触媒金属に水素が吸着した状態を示す。通常触媒金属には白金(Pt)等の貴金属が用いられる。

【0011】一方、水電解ではそれぞれ、主反応としては燃料電池反応の逆反応が起こる。その反応式は、次の数4に示したように表される。

【0012】

【数4】酸素極： $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

水素極： $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

【0013】しかしながら、ここでも同様に過酸化水素(H_2O_2)を生成する副反応が起こりうる。そのメカニズムは完全に理解されているわけではないが、そのメカニズムは次のようである。すなわち、酸素極においては次の数5に示した水の不完全酸化反応が起こり、水素極では、酸素極で発生した酸素が拡散もしくは対流により水素極側に運ばれ、前述した式1もしくは式2の反応で過酸化水素が発生すると考えられる。

【0014】

【数5】 $2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$

【0015】そして、これらの電極上で発生した過酸化水素は、電極から拡散等のため離れ、電解質中に移動する。この過酸化水素は酸化力の強い物質で、電解質を構成する多くの有機物を酸化する。その詳しいメカニズムは必ずしも明らかになっていないが、多くの場合、過酸化水素がラジカル化し、生成した過酸化水素ラジカルが酸化反応の直接の反応物質になっていると考えられる。

すなわち、次の数6のような反応で発生したラジカルが、電解質の有機物から水素を引き抜いたり、他の結合を切断すると考えられる。ラジカル化の原因は、必ずしも明らかでないが、重金属イオンとの接触が触媒作用を有していると考えられている。このほか、熱、光等でもラジカル化すると考えられる。

【0016】

【数6】 $H_2O_2 \rightarrow 2 \cdot OH$ もしくは

$H_2O_2 \rightarrow \cdot H + \cdot OOH$

【0017】このような技術的背景にあって、高分子電解質型の燃料電池が初めて実用化されたのは、アメリカのジェミニ宇宙飛行船にそれが電源として採用された時である。このときはスチレンービニルベンゼン重合体をスルホン化した膜が電解質として用いられた。しかし、性能が長時間維持できず、その原因として電解質膜の酸化劣化が上げられた。その後、パーフルオロスルホン酸ポリマー(商品名デュボン社Nafion)がこれに変わって用いられるようになった。これは、炭化水素の水素をすべてフッ素に置換したパーフルオロ型のポリマーであり、多くの化学物質に対して、反応性が極めて乏しく、過酸化水素に対してもほとんど酸化を受けないという特徴を有し、燃料電池に用いたときの性能は長期間維持されるものであった。

【0018】一方、この全フッ素系のパーフルオロスルホン酸ポリマーに対抗する材料も種々検討されており、例えば、フッ素系電解質以外的高分子電解質の検討例としては、スイステ許App1.02 636/93-6の、スルホン酸基を導入した架橋型ポリスチレングラフト樹脂膜や、特開平10-45913号公報のスルホン酸基を導入したポリエーテルスルホン樹脂膜等がある。また例えば、特開平9-102322号公報には、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた主鎖と、スルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成される、スルホン酸型ポリスチレンーグラフトーエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)膜が提案されている。

【0019】さらに、米国特許第4,012,303号及び米国特許第4,605,685号には、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた膜に、 α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンをグラフト重合させ、これにスルホン酸基を導入して固体高分子電解質膜とした、スルホン酸型ポリ(トリフルオロスチレン)ーグラフトーETFE膜が提案されている。これは、前記のスルホン酸基を導入したポリスチレン側鎖部の化学的安定性が十分ではないとの認識を前提に、スチレンの代わりに、スチレンをフッ素化した α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンを用いたものである。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の

デュボン社のNafionで代表される全フッ素系のパーフルオロスルホン酸ポリマーは一般に極めて高価である。また、含水率が高い、機械的強度が低いなどの望ましくない特徴も有している。そしてその化学的不活性さの故に、化学的修飾を受けにくい、改良の余地がほとんどなかった。

【0021】一方、このパーフルオロスルホン酸ポリマー以外の電解質も、例えば、上述のスイステ許App1.02 636/93-6の架橋型スルホン酸基導入型ポリスチレングラフト樹脂膜や特開平10-45913号公報に示されるスルホン酸基導入型ポリエーテルスルホン樹脂膜等の非フッ素系電解質膜は、ナフィオンに代表される全フッ素系電解質膜と比較すると、製造が容易で低コストという利点がある一方で、上述したように耐酸化性が低いという問題が残されていた。耐酸化性が低い理由は、非フッ素系化合物は一般にラジカルに対する耐久性が低く、炭化水素を骨格とするため、ラジカルによる劣化反応(過酸化ラジカルによる酸化反応)を起こしやすいことに因る。

【0022】また、特開平9-102322号公報に開示されているスルホン酸型ポリスチレンーグラフトーETFE膜は、安価であり、燃料電池用の固体高分子電解質膜として十分な強度を有し、しかもスルホン酸基導入量を増やすことによって導電率を向上させることが可能とされているが、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた主鎖部分の耐酸化性は高い反面、スルホン酸基を導入した側鎖部分は、酸化劣化を受けやすい炭化水素系高分子であることから、これを燃料電池に用いた場合には、膜全体の耐酸化性が不十分であり、耐久性に乏しいという問題がある。

【0023】さらに、米国特許第4,012,303号等に開示されているスルホン酸型ポリ(トリフルオロスチレン)ーグラフトーETFE膜は、側鎖部分をフッ素系高分子で構成しているために、上述の問題を解決していると思われるが、側鎖部分の原料となる α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンは、合成が困難であるため、燃料電池用の固体高分子電解質膜として応用することを考えた場合には、前述のナフィオンの場合と同様にコストの問題がある。また、 α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンは劣化しやすいために取り扱いが困難で、重合反応性が低いという性質がある。そのため、グラフト側鎖として導入できる量が低く、得られる膜の導電率が低いという問題が残されている。

【0024】さらにまた、架橋型スルホン酸型ポリスチレングラフト膜の耐久性は、架橋を導入していないスルホン酸型ポリスチレングラフト膜と比較すると高いが、その理由は、物理的結合を増やすことによって、劣化によって生じた成分の脱離を防ぐものであり、高分子の耐久性そのものが改善されてはならず、本質的改善とは言

えない。

【0025】また一方、炭化水素系のイオン交換膜が過酸化水素(H_2O_2)等の過酸化物質ラジカルによって劣化することを抑制するため、例えば、特開平6-103992号公報には、電解質内に触媒金属を担持し、過酸化物を分解する技術も開示されている。しかし、この公報に記載されている触媒金属は、水素と酸素とを直接反応させることを目的としており、通常白金等の貴金属であり、コストが高くなる欠点を有する。またこれらの触媒金属は、電解質を劣化させる過酸化水素を分解する作用も有するが、また酸素と水素とが共存する環境下では、酸素と水素との直接反応により過酸化水素を生成する触媒作用も有しており、必ずしも電解質の劣化を効果的に抑制しないという問題がある。

【0026】その他に、例えば、J.Membrane Science, 56(1991)143では、ポリスチレン系の電解質に代え、メチルスチレン系の電解質を用いた試みが紹介されているが、効果は限定的であった。また、DOE Report FSEC-CR-857-95では、主鎖に芳香族系のポリマーを用い、これらをスルホン化した炭化水素系電解質膜が調べられている。これは主鎖が単鎖型のポリマーよりも高い耐酸化性を期待したものだが、それだけでは効果が充分でない。さらに、特開平07-050170号公報には、ポリオレフィン主鎖とする高分子電解質の技術が開示されているが、耐久性は低かった。

【0027】そして、これらの従来技術では、電解質である高分子を立体障害的にアタックされにくい構造にしたり、化学結合を多くして高分子そのものがアタックに対して強い防御をするという考えに基づくものであるが、過酸化水素等から発生する酸化性ラジカルの酸化力は極めて強く、必ずしも電解質の劣化を効果的に抑制しないものであった。

【0028】本発明を解決しようとする課題は、高分子電解質型燃料電池や水電解装置などの固体高分子電解質として用いた時に、電池反応によって発生する過酸化水素(H_2O_2)のような過酸化物質が生じても、それがラジカル化しなければ電解質膜を攻撃しないことに着目し、過酸化物質に対する耐酸化性に優れた高耐久性固体高分子電解質を安価に提供することにある。

【0029】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明の高耐久性固体高分子電解質は、請求項1に記載のように、高分子電解質材料中に電池反応により発生する過酸化物を接触分解する触媒能を有する遷移金属酸化物を分散配合するか、過酸化物の分解を抑制する過酸化物質安定剤を分散配合するか、フェノール性水酸基を有する化合物を分散配合するか、もしくはフェノール性水酸基を電解質高分子化学結合により導入するかの少なくともいずれかの手段が取られていることを要旨とするものである。

【0030】この場合に固体高分子電解質材料は、電解質基と炭化水素部とを有するものであって、電解質基には、スルホン酸基、カルボン酸基等の電解質イオンを有する官能基を言う。さらに、炭化水素部を有する高分子化合物には、電解質基を導入することが可能な部分に対し、上述の電解質基が所定の導入率で導入されている。

【0031】炭化水素部を有する高分子化合物の具体例としては、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、直鎖型フェノールホルムアルデヒド樹脂、架橋型フェノールホルムアルデヒド樹脂、直鎖型ポリスチレン樹脂、架橋型ポリスチレン樹脂、直鎖型ポリ(トリフルオロスチレン)樹脂、架橋型(トリフルオロスチレン)樹脂、ポリ(2,3-ジフェニル-1,4-フェニレンオキシド)樹脂、ポリ(アリルエーテルケトン)樹脂、ポリ(アリレンエーテルスルホン)樹脂、ポリ(フェニルキノサンリン)樹脂、ポリ(ベンジルシラン)樹脂、ポリスチレン-グラフト-エチレンテトラフルオロエチレン樹脂、ポリスチレン-グラフト-ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリスチレン-グラフト-テトラフルオロエチレン樹脂等が一例として挙げられる。

【0032】中でも、ポリスチレン-グラフト-エチレンテトラフルオロエチレン樹脂に代表される、エチレンテトラフルオロスチレン樹脂を主鎖とし、電解質基を導入可能な炭化水素系高分子を側鎖とするエチレンテトラフルオロエチレン樹脂のグラフト共重合体、ポリエーテルスルホン樹脂及びポリエーテルエーテルケトン樹脂は、安価であり、薄膜化したときに十分な強度を有し、しかも電解質基の種類及び導入量を調節することにより導電率を容易に制御することができるので、炭化水素部を有する高分子化合物として特に好適である。

【0033】そしてこの高分子電解質に含まれる遷移金属酸化物は、請求項2に記載のように、過酸化水素(H_2O_2)のような過酸化物を接触分解する触媒活性を持ったものである。遷移金属が高分子電解質材料中に含まれることにより、電池反応により発生する H_2O_2 が水(H_2O)と酸素(O_2)とに分解され、過酸化水素のラジカル化による電解質の劣化が回避される。

【0034】この遷移金属酸化物としては、特に、酸化マンガン、酸化ルテニウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化イリジウム、酸化鉛が好適で、この中でも酸化マンガン、酸化ルテニウムが最も好適である。酸化物は、含水物でもよく、結晶体でも非晶質体でもよい。遷移金属酸化物の分散法は、酸化物を高分子電解質の溶液に分散後、高分子電解質を固化させてもよいし、当該遷移金属を溶解性あるいは非溶解性の塩あるいは他の化合物の形で高分子電解質に含有させた後、加水分解、ゾルゲル反応、酸化還元反応、あるいは他の反応によって固体の酸化物の形にしても良い。

【0035】また、高分子電解質に含まれる過酸化物質安定剤としては、スズ(Sn)の化合物が最も好適なものとし

て挙げられ、酸化物あるいは水酸化物並びにそれらの前駆体であることが望ましい。化合物は、含水物でもよく、結晶体でも非晶質体でもよい。スズの化合物の分散法は、酸化物を高分子電解質の溶液に分散後、高分子電解質を固化させてもよいし、当該化合物を溶解性あるいは非溶解性の塩あるいは他の化合物の形で高分子電解質に含有させた後、加水分解、ゾルゲル反応、酸化還元反応、あるいは他の反応によって不溶性の化合物の形にしても良い。

【0036】そして、このスズの化合物を高分子電解質中に分散配合することにより、電池反応により発生する過酸化水素(H₂O₂)のような過酸化物が安定化し、これにより、過酸化物がラジカル化して高分子電解質を分解するようなことが回避される。

【0037】さらに、高分子電解質に含まれるフェノール性水酸(OH)基を有する化合物としては、低分子の化合物でも良いが、蒸発等により電解質内から失われ易いため、高分子化合物であることが望ましい。そしてフェノール性OH基は、芳香族系化合物の芳香族環にヒドロキシ(OH)基が結合したものであって、一つの芳香環に結合したOH基の数は、1〜3であることが望ましい。

【0038】また、フェノール性OH基を電解質高分子化学結合により導入する場合、フェノール性OH基が結合する芳香環は、高分子化合物の主鎖を構成する要素であっても、側鎖として主鎖に結合している要素であってもどちらでも良い。

【0039】そして、このフェノール性OH基を有する化合物もしくはフェノール性OH基が導入された電解質は、電池反応により過酸化水素が発生して、それがラジカル化することにより過酸化物のラジカルが生じて、その過酸化物のラジカルをドロッアップし、その過酸化物ラジカルが高分子電解質を分解するのを効果的に防止できることになる。

* 【表1】

耐酸化性試験結果

試料	実施例1 (RuO ₂ 触媒分散)	比較例1 (Pt触媒分散)	無処理膜 (触媒なし)
重量維持率 (%)	76%	35%	22%

【0045】その結果、表1に示されるように、無処理の膜で重量維持率が22%、比較例1の膜で35%と低い値であるのに対して、本実施例1のRuO₂触媒分散膜の重量維持率は76%と高い値を示した。このことより非フッ素系高分子電解質膜の耐酸化性向上に、遷移金属酸化物であるRuO₂触媒を電解質材料中に分散配合することが有効であることが明らかとなった。

【0046】また、実施例1の膜、比較例1の膜、および無処理の膜をそれぞれ電解質として、既知の方法により白金多孔体を電極とする水電解セルを組み、80℃水※50

* 【0040】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例について詳細に説明する。初めに、本発明の実施例1および実施例2は、高分子電解質材料中に遷移金属酸化物として酸化ルテニウム(RuO₂)、二酸化マンガンを分散配合した例を示している。

【0041】(実施例1)市販のスチレンジビニルベンゼンスルホン酸系のカチオン交換膜(厚さ100μm)を入手した。そして、この膜を塩化ルテニウム(含水)をエタノールに0.1Mになるよう溶解した溶液に3時間浸漬した。次いで、この膜を90℃の1M水酸化ナトリウム水溶液に30分浸漬し、さらに0.01M硫酸水溶液に室温で8時間浸漬して、不溶化したルテニウム酸化物が(RuO₂)が膜中に微粒子として分散する電解質膜を得た。

【0042】(比較例1)実施例1と同一の膜を用い、この膜を塩化白金酸(含水)をエタノールに0.1Mになるよう溶解した溶液に3時間浸漬し、次いでこの膜を90℃の1M水酸化ナトリウム水溶液に30分浸漬し、さらに0.01M硫酸水溶液に室温で8時間浸漬することにより、白金(Pt)の微粒子を分散させた膜を得た。

【0043】次に、実施例1で得られたRuO₂触媒分散膜、比較例1で得られたPt触媒分散膜、および無処理の膜(触媒なし)について耐酸化性の評価試験を行った。この試験は、100℃の3%過酸化水素(H₂O₂)水に塩化第二鉄(Fe²⁺)2ppmを添加した水溶液中にそれぞれの膜を浸漬し、10分経過後の膜の重量変化を測定することにより耐酸化性の評価を行うものである。その結果を次の表1に示す。表1において、重量維持率(%)は、浸漬10分経過後の膜の重量を浸漬前の重量で除した値×100(%)で示している。

【0044】

※中で100mA/cm²で水電解を行ったときの電圧の経時的変化を測定した。その結果を図1に示す。横軸に時間(h)を採り、縦軸に電圧(V)を採っている。

【0047】その結果、図1に示されるように、無処理の膜および比較例1の膜の場合には電解開始直後から電圧の上昇が認められ、100時間経過した時点では電圧の顕著な上昇が認められたのに対して、本実施例1の膜では電圧の上昇がほとんど認められなかった。このことより無処理膜や比較例1の膜では電池反応により電解質の劣化が生じているのに、本実施例1の電解質膜はRuO₂

触媒の配合により膜の劣化が抑制されることが明らかとなった。

【0048】(実施例2)スルホン化ポリエーテルエーテルケトンのジメチルホルムアミドの溶液を調製し、これに固形分の0.5wt%の二酸化マンガンを配合し、均一な溶液になるよう攪拌後、キャスト法により二酸化マンガン(MnO₂)が膜中に微粒子として分散する膜(厚さ50μm)を得た。

【0049】(比較例2)実施例2と同様な方法で、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンのジメチルホルムアミドの溶液に0.5wt%の白金黒の微粒子を分散させ *

*た膜を得た。

【0050】次に、実施例2で得られたMnO₂触媒分散膜、比較例2で得られた白金黒分散膜、および無処理の膜をそれぞれ電解質として、既知の方法により高分子電解質膜燃料電池を作製した。そして、加湿した1.5気圧の純水素および加湿した1.5気圧の純酸素を作用ガスとして、80℃の作動温度で500時間開路状態で保持した。そして、500時間開路保持前後の燃料電池の内部抵抗を測定した。その結果を次の表2に示す。

【0051】

【表2】

内部抵抗の測定結果

試料	実施例2 (MnO ₂ 触媒分散)	比較例2 (白金黒分散)	無処理膜 (触媒なし)
試験前 (mΩ cm ²)	51	48	52
試験後 (mΩ cm ²)	54	96	106

【0052】その結果、表2に示されるように、無処理膜および比較例2の膜の場合には、電池の内部抵抗が大幅に上昇したのに対して、本実施例2の場合には、電池の内部抵抗の上昇はほとんど認められなかった。このことより、無処理膜や比較例2の膜では電池反応により電解質の劣化が生じているのに、本実施例2の電解質膜は、MnO₂触媒の配合により膜の劣化が抑制されることが明らかとなった。

【0053】そして上記実施例1および2については、高分子電解質に酸化ルテニウム(RuO₂)や二酸化マンガン(MnO₂)等の遷移金属酸化物を分散させることにより、電池反応により発生した過酸化水素(H₂O₂)などの過酸化物が速やかに分解して水(H₂O)と酸素(O₂)になり、これにより過酸化物がラジカル化することが阻止され、電解質膜の損壊も生じないことから、電池反応における電解質膜の内部抵抗の上昇もなく、安定して高い電気出力が得られたものである。

【0054】そして、実際に自動車用の動力源として耐久試験において、従来のスチレン系の電解質膜を使用した燃料電池では100時間の耐用時間であったものが、これに遷移金属酸化物を配合した高分子電解質膜を使用すると2000時間にまで耐用時間が延びるという結果も得られている。これは自動車の走行距離にして数万Km～10万Kmに相当するものである。

【0055】次に、本発明の実施例3および実施例4は、高分子電解質材料中にスズ酸化物(第一酸化スズSnO、第二酸化スズSnO₂)を分散配合した例を示している。

【0056】(実施例3)入手した市販のスチレンジビニル

※ニルベンゼンスルホン酸系のカチオン交換膜(厚さ100μm)を塩化スズ(SnCl₂)の0.1M水溶液に3時間浸漬し、次いでこの膜を90℃の1M水酸化ナトリウム水溶液に30分浸漬し、さらに0.01M硫酸水溶液に室温で8時間浸漬して、加水分解により不溶化したスズ酸化物(第一酸化スズSnO)が膜中に微粒子として分散する電解質膜を得た。

【0057】次に、実施例3で得られたSnO分散膜、および無処理の膜を100℃の3%過酸化水素(H₂O₂)水に塩化第二鉄(Fe²⁺)2ppmを添加した水溶液中にそれぞれ浸漬し、10分経過後の膜の重量変化を測定することにより耐酸化性の評価を行った。その結果を次の表3に示す。表3において、重量維持率(%)は、浸漬10分経過後の膜の重量を浸漬前の重量で除した値×100%で示している。

【0058】

【表3】

耐酸化性試験結果

試料	実施例3 (SnO分散)	無処理膜
重量維持率 (%)	65%	22%

【0059】その結果、表3に示されるように、無処理の膜で重量維持率が22%と低い値であるのに対して、本実施例3のSnO分散膜の重量維持率は65%と高い値を示した。このことより非フッ素系の高分子電解質膜の耐酸化性向上に、スズ酸化物を電解質材料中に分散配合

することが有効であることが明らかとなった。

【0060】(実施例4)スルホン化ポリエーテルエーテルケトンのジメチルホルムアミドの溶液に固形分の0.5wt%の第二酸化スズ(SnO_2)を配合し、均一な溶液になるよう攪拌後、キャスト法により酸化スズ(SnO_2)が膜中に微粒子として分散する膜(厚さ50 μm)を得た。

【0061】そして、実施例4で得られた SnO_2 分散膜、および無処理の膜をそれぞれ電解質として、高分子電解質膜燃料電池を作製した。そして、加湿した1.5気圧の純水素および加湿した1.5気圧の純酸素を作用ガスとして、80℃の作動温度で500時間開路状態で保持した。その500時間開路保持中の燃料電池の内部抵抗の変化を図2に示すと共に、処理前後の内部抵抗の値を次の表4に示す。

【0062】

【表4】

内部抵抗の測定結果

試料	実施例4 (SnO_2 分散)	無処理膜
試験前 ($\text{m}\Omega\text{cm}^2$)	51	52
試験後 ($\text{m}\Omega\text{cm}^2$)	56	106

【0063】その結果、図2の経時変化のグラフおよび表4のデータに示されるように、無処理膜の場合には、電池の内部抵抗が大幅に上昇したのに対して、本実施例4の場合には、電池の内部抵抗の上昇はほとんど認められなかった。このことより、無処理膜では、電池反応により電解質の劣化が生じているのに、本実施例4の電解質膜は、 SnO_2 の配合により膜の劣化が抑制されることが明らかとなった。

【0064】上記実施例3および4については、高分子電解質にスズ酸化物(第一酸化スズ SnO 、第二酸化スズ SnO_2)を分散させることにより、電池反応により発生した過酸化水素(H_2O_2)などの過酸化物が安定化してラジカル化が阻止され、これにより電解質膜の過酸化物ラジカルによる損壊(攻撃)が阻止され、電池反応における電解質膜の内部抵抗の上昇もなく、安定して高い電気出力が得られたものである。

【0065】そしてさらに、本発明の実施例5および実施例6は、高分子電解質材料中にフェノール性OH基を有する化合物を分配配合するか、もしくはフェノール性OH基を電解質高分子化学結合により導入した例を示している。

【0066】(実施例5)入手した市販のスチレンジビニルベンゼンスルホン酸系のカチオン交換膜(厚さ1

00 μm)をパラ-ヒブチルフェノールの1%メタノール溶液に1時間浸漬し、これを引き続きホルムアルデヒドの3%溶液に30分浸漬した後、室温で乾燥した。そしてさらに、80℃の電気炉に8時間放置した後、メタノールで洗浄し、これによりスチレンジビニルベンゼンスルホン酸系のカチオン交換膜内に、パラ-ヒブチルフェノールとホルムアルデヒドが重縮合したフェノール樹脂を乾燥重量で0.95%配合した電解質膜を得た。

【0067】次に、実施例5で得られたフェノール性OH基導入膜、および無処理の膜を100℃の3%過酸化水素(H_2O_2)水に塩化第二鉄(Fe^{2+})2ppmを添加した水溶液中にそれぞれ浸漬し、10分経過後の膜の重量変化を測定することにより耐酸化性の評価を行った。その結果を次の表5に示す。表5において、重量維持率(%)は、浸漬10分経過後の膜の重量を浸漬前の重量で除した値 $\times 100\%$ で示している。

【0068】

【表5】

耐酸化性試験結果

試料	実施例5 (フェノール性OH基)	無処理膜
重量維持率 (%)	55%	22%

【0069】その結果、表5に示されるように、無処理の膜で重量維持率が22%と低い値であるのに対して、本実施例5のフェノール性OH基導入膜の重量維持率は、55%と高い値を示した。このことより非フッ素系的高分子電解質膜の耐酸化性向上にフェノール性OH基を電解質材料中に導入することが有効であることが明らかとなった。

【0070】(実施例6)スルホン化ポリエーテルエーテルケトンのジメチルホルムアミドの溶液に、群栄化学工業(株)製のアルキルフェノール樹脂(商品名:PS2851)をスルホン化ポリエーテルエーテルケトンの乾燥重量当たり1%の配合割合で混合した。そして、均一な溶液になるよう攪拌した後、キャスト法によりフェノール樹脂が配合された電解質膜(厚さ50 μm)を得た。

【0071】そして、実施例6で得られたフェノールOH基を有する化合物が配合された膜、および無処理の膜をそれぞれ電解質として、高分子電解質膜燃料電池を作製した。そして、加湿した1.5気圧の純水素および加湿した1.5気圧の純酸素を作用ガスとして、80℃の作動温度で500時間開路状態で保持した。その500時間開路保持中の燃料電池の内部抵抗の変化を図3示すと共に、処理前後の内部抵抗の値を次の表6に示す。

【0072】

【表6】

13
内部抵抗の測定結果

試料	実施例6 (フェノール性 OH 基)	無処理膜
試験前 (mΩ cm ²)	5.8	5.2
試験後 (mΩ cm ²)	6.0	10.6

【0073】その結果、図3の経時変化のグラフおよび表6のデータに示されるように、無処理膜の場合には、電池の内部抵抗が大幅に上昇したのに対して、本実施例6の場合には、電池の内部抵抗の上昇はほとんど認められなかった。このことより、無処理膜では電池反応により電解質の劣化が生じているのに、本実施例6の電解質膜は、フェノール基を有する高分子化合物の配合により膜の劣化が抑制されることが明らかとなった。

【0074】上記実施例5および6については、高分子電解質にフェノール性OH基を有する化合物を配合することにより、あるいはフェノール性OH基を化学結合により導入することにより、電池反応により発生した過酸化水素(H₂O₂)などの過酸化物がラジカル化しても、これがフェノール性OH基によりトラップされ、これにより電解質膜の過酸化物ラジカルによる損壊(攻撃)が阻止され、電池反応における電解質膜の内部抵抗の上昇もなく、安定して高い電気出力が得られたものである。

【0075】そして本発明は、上記実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能であることは勿論である。例えば、上記実施例で用いた電解質膜は、スチレンジビニルベンゼンスルホン酸系、およびスルホン化ポリエーテルエーテルケトン/ジメチルホルムアミドのものであったが、それ以外の従来から知られている、あるいは今後新規に開発される各種の電解質材料にも適用できるものである。

【0076】また、電解質膜に分散配合される遷移金属酸化物も、過酸化水素(H₂O₂)のような過酸化物を接触分解する触媒活性を持ったものとして、上記実施例のRuO₂やMnO₂以外の各種の遷移金属酸化物が適用されることは言うまでもない。

【0077】さらに、電解質膜に分散配合される過酸化水素安定剤も、実施例の第一酸化スズ(SnO)や、第二酸化スズ(SnO₂)のみでなく、その水酸化物のほか、電池反応により発生する過酸化物を安定に保ち、そのラジカル化を阻止するものであれば、各種の安定剤が本発明の趣旨

(8)

特開2001-118591

14

に沿って適用されるものである。

【0078】さらにまた、電解質膜にフェノール性OH基を有する化合物を配合し、もしくはフェノール性OH基を化学結合により電解質中に導入することも、例えば、上記実施例のものに限らず、各種のフェノール性高分子材料が適用されることは勿論で、要するに、過酸化物がラジカル化したものをトラップするためにOH基を有している化合物を導入することは本発明の趣旨に沿うものである。

10 【0079】

【発明の効果】本発明の高耐久性固体高分子電解質によれば、請求項1〜3に記載のように、燃料電池や水電解などの電池反応により発生する過酸化水素(H₂O₂)のような過酸化物が、その電解質に分散配合される遷移金属酸化物によって接触分解され、あるいはスズ化合物のような過酸化水素安定剤によってそのラジカル化が阻止され、あるいはフェノール性OH基の導入等によって無害化されるものであるから電解質そのものの劣化が回避され、恒久的使用が可能となるものである。

20 【0080】そして、このように電池反応により発生する過酸化物に対する耐酸化性が著しく向上するものであるから、高価なフッ素系のパーフルオロスルホン酸電解質膜を使用しなくとも、比較的安価なポリスチレン系、ポリエーテル系、その他の非フッ素系電解質膜、あるいは各種の炭化水素系電解質膜に適用することは極めて有効である。しかも、電解質に配合される物質が、遷移金属の酸化物であることから、従来一般的に水素と酸素との反応触媒として用いられてきた白金(Pt)触媒のような高価な触媒を用いる必要はなく、その経済的高価は大きい。

30 【0081】したがって、この電解質を宇宙用や軍用の燃料電池等の特殊な用途に限らず、例えば、自動車用の低公害動力源としての燃料電池等の民生用への適用も大いに期待されるものである。

【図面の簡単な説明】

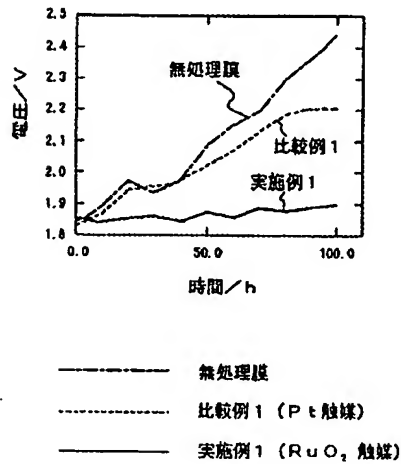
【図1】本発明の第一実施例に係る遷移金属酸化物配合の高分子電解質膜を使った水電解セルの電圧の経時変化を比較例との対比において示した図である。

40 【図2】本発明の第二実施例に係るスズ化合物配合の高分子電解質膜を使った燃料電池セルの電圧の経時変化を比較例との対比において示した図である。

【図3】本発明の第三実施例に係るフェノール性水酸(OH)基導入の高分子電解質膜を使った燃料電池セルの電圧の経時変化を比較例との対比において示した図である。

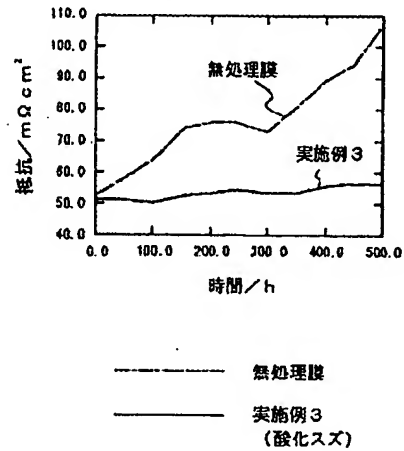
【図1】

酸化ルテニウム配合電解質膜の電圧特性



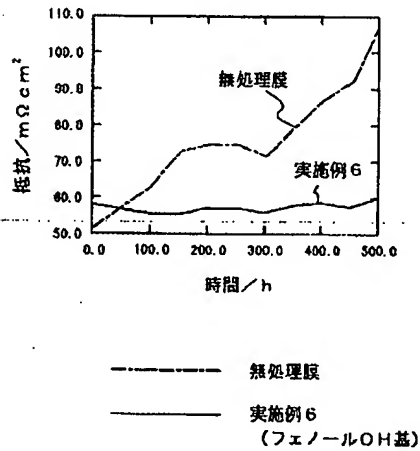
【図2】

酸化スズ配合電解質膜使用の電池抵抗特性



【図3】

フェノール(OH)基導入電解質膜使用の電池抵抗特性



フロントページの続き

(72)発明者 川角 昌弥
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 5H026 AA06 EE11 EE12 EE18

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.